

UNIVERSITÉ DE PARIS
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ANNÉE 1908-1909

N° 8

THÈSE

POUR L'OBTENTION

DU DIPLOME DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS (PHARMACIE)

Présentée et soutenue le *juillet 1909*

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

PERIODURES DES BASES ORGANIQUES

PAR

A. LINARIX

Pharmacien de 1^{re} classe

Licencié ès-sciences

Interne des hôpitaux de Paris

Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie

JURY { MM. BOUCHARDAT, *président.*
GAUTIER, *professeur.*
GUERBET, *agrégé.*

PARIS

HENRY PAULIN ET C^{ie}, ÉDITEURS

21, RUE HAUTEFEUILLE, (6^e)

1909

Personnel de l'École Supérieure de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. GUIGNARD, Directeur, Membre de l'Institut, O. *, ☉ I.
BOUCHARDAT, Assesseur, O. *, ☉ I.
E. MUSSON, Secrétaire, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. BOUCHARDAT, O. *, ☉ I.....	Hydrologie et minéralogie.
GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. *, ☉ I.....	Botanique générale.
VILLIERS-MORIAMÉ, *, ☉ I...	Chimie analytique.
BOURQUELOT, *, ☉ I.....	Pharmacie galénique.
GAUTIER, *, ☉ I.....	Chimie minérale.
RADAIS, ☉ I.....	Cryptogamie.
BEHAL, *, ☉ I.....	Chimie organique.
PERROT, *, ☉ I.....	Matière médicale.
COUTIERE, ☉ I.....	Zoologie.
BERTHELOT, ☉ I.....	Physique.
GRIMBERT, ☉ I.....	Chimie biologique.
MOUREU, *, ☉ I.....	Pharmacie chimique.
LEBEAU, ☉ I.....	Toxicologie.

Professeurs honoraires : MM. MARCHAND, ☉ I; JUNGFLEISCH, O. *, ☉ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. GUERBET, ☉ I.		MM. GUÉRIN, ☉ I.
DELÉPINE, ☉ I.		GUEGUEN, ☉ I.
TASSILLY, ☉ I.		LUTZ, ☉ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ☉ I.....	Chimie générale.
COUSIN, ☉ I.....	Chimie analytique.
GORIS, ☉ A.....	Micrographie.
MOURLOT, ☉ A.....	Physique.
BARTHELAT, ☉ I.....	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. VALEUR, ☉ A.
Bibliothécaire : M. DORVEAUX, ☉ I.

UNIVERSITÉ DE PARIS
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ANNÉE 1908-1909

N° 8

THÈSE

POUR L'OBTENTION

DU DIPLOME DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS (PHARMACIE)

Présentée et soutenue le *juillet 1909*

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

PERIODES DES BASES ORGANIQUES

PAR

A. LINARIX

Pharmacien de 1^{re} classe

Licencié ès-sciences

Interne des hôpitaux de Paris

Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie

JURY

MM. BOUCHARDAT, *président.*
GAUTIER, *professeur.*
GUERBET, *agrégé.*

PARIS

HENRY PAULIN ET C^{ie}, ÉDITEURS

21, RUE HAUTEFEUILLE, (6^e)

1909





Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAÎTRE

M. LE PROFESSEUR G. BOUCHARDAT

Professeur de Minéralogie et d'Hydrologie
à l'École supérieure de Pharmacie
Membre de l'Académie de Médecine
Officier de la Légion d'Honneur

Hommage respectueux.

A

M. MAURICE FRANÇOIS

Docteur ès sciences
Pharmacien en chef des hôpitaux.

Hommage de vive reconnaissance.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA FAMILLE

A MES AMIS

INTRODUCTION

Les periodures des bases organiques sont des corps cristallisés, qui renferment un ou plusieurs atomes d'iode possédant toutes les propriétés de l'iode libre. Dans tous ces corps, la base reste inattaquée. Les atomes d'iode ne sont pas substitués à des éléments faisant partie intégrante de la molécule, mais simplement ajoutés: ils forment l'*iode d'addition*.

On en distingue plusieurs types. L'iode d'addition est tantôt fixé à l'alcali libre, exemple: tétraiodure de pyridine, $C^3 H^5 Az. I^4$; tantôt fixé à l'iodhydrate de la base, exemple: tétraiodure de tryméthylamine $(CH^3)^3 Az. HI.I^4$. Leur composition peut d'ailleurs être plus complexe, et, en plus de l'acide iodhydrique, ils peuvent renfermer des acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, etc... Exemple: l'hérapathite ou tétraiodure d'iodosulfate de quinine $4 C^{20} H^{34} Az^{20} O^2, 3 SO^2 H^1, 2 HI.I^4$; le tétraiodure d'iodochlorhydrate de quinine $2 C^{20} H^{34} Az^{20} O^2, HCl, 3 HI.I^4$.

Leur étude présente un grand intérêt. Leurs propriétés physiques sont remarquables, notamment leur dichroïsme très marqué et leur action sur la lumière polarisée. Leurs propriétés chimiques conduisent à des applications importantes. La formation de ces corps permet en effet de caractériser de nombreuses bases

organiques, de les séparer d'autres corps et de les obtenir à l'état pur.

Leur histoire commence à l'époque où l'on a étudié l'action de l'iode sur les alcaloïdes. Pelletier et Caventou (1), en 1819, constatent que l'iode en agissant sur la strychnine délayée dans un peu d'eau, donne des zones amaranthes et rouges.

En 1830, un arrêté du préfet de police de Paris, ordonnait d'empoisonner avec de la noix vomique tous les chiens errants. Des chiens empoisonnés ayant été réclamés par leurs maîtres, on chercha un contrepoison : Guibourt (2) proposa la noix de galle ; Donné (3), la teinture d'iode.

Ce dernier étudia alors l'action de l'iode sur les alcaloïdes. Il déposa à l'Académie des Sciences un mémoire où il disait avoir trouvé un moyen de différencier les uns des autres les alcalis végétaux.

Les alcaloïdes, placés sur des petites cartes à bords relevés, étaient mis sur une assiette à côté d'une capsule contenant de l'iode ou du brome. Sous l'action des vapeurs d'iode ou de brome, les alcaloïdes prenaient des colorations diverses.

Chevreul et d'Arcet (4) examinèrent le mémoire et montrèrent que les colorations n'étaient pas suffisamment caractéristiques. Cependant l'idée leur ayant semblé bonne, ils engagèrent l'auteur à perfectionner son procédé.

(1) PELLETIER ET CAVENTOU, *Ann. de chim. et de phys.* (2), 10, 42, 1819.

(2) GUIBOURT, *Journal de pharmacie*, 15, p. 360 et 381.

(3) DONNÉ, *Journ. de Ch. méd.*, 5, 494.

(4) D'ARCET ET CHEVREUL, *Comptes rendus*, (2), 38, p. 82, 1828.

A. Bouchardat (1), en 1839, proposa une solution d'iode dans l'iodure de potassium comme contrepoison des alcaloïdes. Il remarqua que ce réactif forme avec les sels d'alcalis végétaux des composés qui correspondent au biiodure d'ammonium découvert par Berzélius. Ces composés cristallisent facilement et « pour plusieurs d'entre eux il existe non seulement un iodure d'iodhydrate, mais encore un biiodure d'iodhydrate ». En 1864 (2), il étudia ceux qui sont formés par la morphine, la strychnine, la brucine. Avec le sulfate de quinine, il obtint un corps qu'il décrit comme un iodure d'iodhydrate, mais qui en réalité est un iodosulfate.

En 1851, Anderson (3) prépare un triiodure de codéine et un triiodure de papavérine. Weltzien (4) étudie, en 1856, un tétraiodure de tétréthylammonium et quelques autres corps analogues. R. Müller (5), en 1858, continue ses travaux. Joergensen (6), pendant plusieurs années, de 1870 à 1878, s'occupe de la question des périodes. Il fait la critique des travaux antérieurs, étudie un très grand nombre de corps nouveaux, donne des méthodes d'analyse. Geuther (7), en 1887, fait une com-

(1) A. BOUCHARDAT. *L'Institut*, 7, 358, 1839 et *Comptes rendus* 9, 475.

(2) A. BOUCHARDAT. *Manuel de matière médicale, de thérapeutique et de pharmacie*, 4^e édition, 1864, 2 volumes, tome I, pages 42, 195 (note), 202 (note) ; tome II, p. 384.

(3) ANDERSON. *Edinb. new. philos. Journ.*, 50, 103, 1851.

(4) WELTZIEN. *Liebig's Ann. Chem.* 91, 33, 1854.

(5) R. MULLER. *Liebig's Ann. Chem.* 108, 1, 1858.

(6) JOERGENSEN. *Journ. für prakt. Chem.* (2) 2, 433, 1870.

(2) 3, 145 et 328, 1871.

(2) 14, 213 et 356, 1876.

(2) 15, 65 et 418, 1877.

(7) GEUTHER. *Liebig's Ann. Chem.* 240, 66, 1887.

pilation de tous les periodures alors connus et en mentionne de nouveaux.

Dans ces dernières années, Prescott (1) et ses élèves, Trowbridge, Diehl, Gomberg, P. Murril, Gordin, ont repris cette étude. Ils ont préparé des periodures de pyridine, de quinoléine, de picolines, de plusieurs alcaloïdes, et, se sont efforcés de baser sur leur formation une méthode générale de dosage volumétrique des alcalis végétaux.

A côté de ces periodures de bases organiques, il faut citer les periodures de certains composés organiques non basiques. En 1894, Victor Meyer (2) prépare des periodures d'iodonium. La même année, Kastle et Hill (3) préparent des periodures de dérivés sulfonés; en 1895, Hantsch (4), des periodures d'azoniums composés; en 1898, Gomberg (5), un tétraiodure de triphénylméthane bromé (C^6H^5)₃CBr. I⁴.

Les periodures des bases organiques ne constituent donc qu'un chapitre particulier de l'histoire générale des periodures.

En France, depuis les travaux de A. Bouchardat, au-

(1) A. B. PRESCOTT. *Journ. Am. Chem. Soc.*, 17, 775, 1895.
Pharm. Review, 14, 172, 1896.

A. B. PRESCOTT AND TROWBRIDGE. *Journ. Am. Chem. Soc.*, 17, 859, 1895; 19, 322, 1897.

A. B. PRESCOTT AND GORDIN. *J. Am. Chem. Soc.*, 20, 706, 1898.

TROWBRIDGE. *J. Am. Chem. Soc.*, 21, 66, 1899.

TROWBRIDGE AND DIEHL. *J. Am. Chem. Soc.*, 20, 563, 1898.

GOMBERG. *J. Am. Chem. Soc.*, 18, 331 et 347, 1896.

PAUL MURRIL. *J. Am. Chem. Soc.*, 21, 828, 1899.

(2) V. MEYER. *Ber. d. Chem. Ges.*, 27, 1594, 1894.

(3) KASTLE ET HILL. *Am. Chem. Journ.*, 16, 116, 1894.

(4) HANTSCH. *Berichte*, 28, 2754, 1895.

(5) GOMBERG. *J. Am. Chem. Soc.*, 20, 790, 1898.

cun travail d'ensemble n'a été fait sur cette importante question et, on peut affirmer que ces corps sont très peu connus de beaucoup de chimistes français. On verra du reste, au cours de ce travail, que leur importance est très grande à cause de leurs nombreuses applications et qu'ils ont sensiblement la valeur des chloroplatinates, chloraurates, iodomercurates dont on se sert couramment dans l'étude des amines et des alcaloïdes.

Notre travail comprend deux parties. Dans la première, nous indiquons les modes de préparation, les propriétés physiques et chimiques et les méthodes d'analyse des periodures. Dans la seconde nous mentionnons la plupart des periodures connus et décrivons ceux que nous avons découverts.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

MODES DE PRÉPARATION DES PERIODURES

Le chimiste qui prépare des periodures, a le plus grand intérêt à les obtenir sous forme de cristaux suffisamment volumineux, pour pouvoir en déterminer la forme, affirmer qu'ils constituent des corps purs et assurer une bonne séparation des eaux-mères. Cette cristallisation qui fournit dans certains cas des cristaux remarquables, ne se fait pas sans difficulté. Nous mentionnerons ici les procédés à employer pour obtenir des cristaux.

Dans la préparation des periodures, trois cas peuvent se présenter : 1° on obtient, du premier coup, le corps à l'état de poudre cristalline ; 2° on a une huile verdâtre, très dense ; 3° on ne constate pas de réaction.

1° Si le corps est en cristaux insuffisamment développés, on le redissout à chaud dans l'alcool, l'acétone

l'éther, l'acétate d'éthyle ; par refroidissement, il se dépose en général bien cristallisé.

Il faut cependant remarquer, que les dissolvants neutres déterminent quelquefois une décomposition de certains periodures et que le corps qui se dépose n'a plus la formule du corps primitif.

Nous avons eu de bons résultats en opérant de la manière suivante. Le précipité est chauffé en présence de son eau-mère vers 50° ; on ajoute peu à peu de l'iode de potassium jusqu'à dissolution ; on laisse refroidir lentement ; il se forme, en général, de beaux cristaux.

2° Si le corps est à l'état d'huile sombre, on l'expose à une basse température ; il se solidifie et des cristaux se forment. Un mélange de glace et de sel marin donne une température suffisamment basse. Ces cristaux peuvent, quelquefois, être dissous dans l'alcool chaud, et se reformer par refroidissement.

L'air joue souvent un rôle très favorable dans la formation des cristaux de certains periodures. L'huile disposée en couches minces, est exposée à l'air sec à la température ordinaire ; au bout de quelques jours, des cristaux apparaissent.

3° S'il n'y a pas apparence de réaction, on évapore et on obtient soit des cristaux, soit une huile que l'on traite comme il vient d'être dit

Il n'y a pas avantage à faire des cristallisations répétées, car les periodures perdent de l'iode à chaque cristallisation.

Avant d'être soumis à l'analyse, les cristaux sont essorés à la trompe, lavés avec un peu d'alcool à 50°. On les place ensuite sur des plaques de porcelaine poreuse et on les fait sécher dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Pour l'exposé des méthodes de préparation, nous diviserons les periodures en trois groupes :

1° Periodures de bases libres (bases non salifiées).
Exemple : tétraiodure de pyridine $C^5H^5Az. I^4$.

2° Periodures d'iodhydrates. Exemple : tétraiodure d'iodhydrate de triméthylamine $(CH^3)^3Az. HI. I^4$.

3° Periodures pouvant contenir outre l'acide iodhydrique, d'autres acides, tels que : les acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, arsénique, etc... Exemple : tétraiodure d'iodosulfate d'aniline $6 C^6H^7Az, 3 SO^4H^2, HI. I^4$.

1° Periodures de bases libres. — Ces corps s'obtiennent en mettant en contact les quantités calculées des différents éléments préalablement dissous. Prescott et Trowbridge (1) ont obtenu le tétraiodure de pyridine $C^5H^5Az. I^4$ en mélangeant à chaud des solutions alcooliques d'iode et de pyridine.

Cependant ce procédé ne donne pas toujours des produits analogues au précédent. L'iode en agissant sur les dissolvants donne de l'acide iodhydrique et, il y a formation de periodures d'iodhydrates..

Ainsi Jørgensen (2), en mélangeant des solutions alcooliques d'iode et de codéine, a obtenu le diiodure d'iodhydrate de codéine $C^{18}A^{14}AzO^2. HI. I^2$. Bernheimer (3), en mélangeant des solutions étherées de spartéine et d'iode a obtenu un diiodure d'iodhydrate $C^{15}H^{26}Az^2. HI. I^2$.

2° Periodures d'iodhydrates. — Ces corps s'obtiennent en faisant agir l'iode dissous dans l'alcool ou dans

(1) PRESCOTT AND TROWBRIDGE. *J. Am. Chem. Soc.*, 17, 859, 1895.

(2) JØRGENSEN. *J. fur. prakt. chem.* (2), 2, 441, 1870.

(3) BERNHEIMER. *Gazetta chim. it.*, 13, 452, 1883.

l'iodure de potassium sur une solution de l'iodhydrate de la base. Ce procédé constitue le plus sûr moyen d'obtenir un periodure d'iodhydrate.

La solution iodhydrique de la base peut donner naissance à des periodures d'iodhydrates sans addition d'iode. A. Tilden (1), en abandonnant pendant longtemps à l'action de la lumière une solution fortement iodhydrique de caféine, a obtenu $2 (C^8H^{10}Az^4O^3. HI. I^3). 3 H^2O$.

L'iodhydrate de la base peut être remplacé par le chlorydrate, le sulfate, l'acétate; mais, dans ce cas, l'iode ajouté est dissous dans une solution d'iodure de potassium. Il se fait une double décomposition entre le sel de la base et l'iodure de potassium; il y a formation de l'iodhydrate de la base. C'est ainsi que nous avons obtenu le tétraiodure d'iodhydrate de pipérazine, en partant du chlorhydrate, du sulfate et de l'iodhydrate de la base.

Cependant, comme nous allons le voir au paragraphe suivant, on n'obtient pas toujours des periodures d'iodhydrates quand on fait usage de ces derniers sels.

3° Periodures contenant, outre l'acide iodhydrique, d'autres acides: chlorhydrique, sulfurique, sélénique, arsénique, phosphorique, oxalique, tartrique. — Jørgensen (2) a montré l'existence de ce groupe de periodures chez quelques alcaloïdes. On peut dire, d'une manière générale, que ces corps s'obtiennent en faisant agir une solution d'iode iodurée sur le sel correspondant. Mais, la règle est loin d'être absolue.

Avec les chlorhydrates d'alcaloïdes on obtient généralement des periodures d'iodhydrates. Jørgensen (2) a

(1) A. TILDEN. *Journ. chem. Soc. London*, 18, 99, 1865.

(2) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 14, 364, 1876.

réussi à obtenir plusieurs periodures d'iodochlorhydrates de quinine.

Si beaucoup d'alcaloïdes donnent des periodures d'iodosulfates, il n'en est pas ainsi pour les autres bases. Nous avons nous-même constaté que les periodures d'iodhydrates des premières amines de la série acyclique s'obtenaient mieux en partant du sulfate que de tout autre sel.

En résumé, la production de cette troisième catégorie de periodures est empirique ; les conditions de formation sont encore à déterminer.

Formation de plusieurs periodures de la même base. — Une même base peut former plusieurs periodures. On obtient ces différents corps en faisant varier les quantités d'iode.

D'une manière générale, on obtient le periodure le plus riche en iode en versant la solution du sel de la base dans un excès d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium, de façon à ce que la liqueur reste encore colorée en rouge foncé à la fin de la réaction.

Si à la solution alcoolique d'un periodure, on ajoute de l'eau, il y a dissociation ; il se forme un iodhydrate de la base et un periodure plus riche en iode se précipite. Le diiodure d'iodhydrate d'atropine donne dans ces conditions le tétraiodure ; l'hérapathite $4C^{20}H^{24}Az^3O^2$, $3SO^4H^2$. 2 HI. I^4 donne $4C^{20}H^{24}Az^3O^2$. $3SO^4H^2$ 2 HI. I^6 . (Jørgensen) (1).

Un autre procédé qui répond au même but consiste à ajouter de l'iode au periodure inférieur. Jørgensen (2) a obtenu le pentaïodure de tarconine en ajoutant de l'iode solide au triiodure.

(1) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 14, 230, 1876.

(2) — *J. prakt. chem.* (2), 2, 433, 1871.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS DES PERIODURES

Propriétés physiques. — Les periodures sont des corps cristallisés, qui présentent, pour la plupart, un dichroïsme très marqué.

A la lumière réfléchie, quelques-uns ont une coloration verte, comparable à celle des élytres de cantharides ; d'autres sont colorés en rouge plus ou moins foncé, d'autres sont noirs ; mais tous présentent des reflets métalliques marqués. A la lumière transmise, ils sont colorés en rouge plus ou moins foncé ; mais ils sont toujours transparents, ce qui les distingue des cristaux d'iode.

Leur action sur la lumière est remarquable ; ils se comportent comme la tourmaline.

Deux cristaux, placés en croix, ne laissent pas passer la lumière. Avec l'hérapathite, ce phénomène est appréciable même avec des cristaux de $\frac{1}{20}$ de millimètre d'épaisseur.

Si la lumière transmise est polarisée, les deux plaques cristallines croisées se teignent de couleurs complémentaires : l'une est verte, l'autre rose ; la région où elles se superposent est brun foncé.

Sous l'action de la chaleur, ils perdent de l'iode. Cependant ils fondent assez nettement en un liquide noirâtre, si on les porte brusquement à la température voulue.

Ils sont, en général, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, l'acétone; insolubles dans le sulfure de carbone.

Ils sont également solubles dans les solutions d'iodure de potassium. Si la dissolution a été faite à une douce chaleur, vers 50° environ, ils se déposent par refroidissement à l'état cristallisé et les cristaux peuvent renfermer de l'eau de cristallisation.

Nous avons constaté que le tétraiodure d'iodhydrate de pipérazine, dans ces conditions, cristallise avec 3 molécules d'eau $C^4 H^{10} Az^2. 2HI. I^4 + 3H^2O$.

Les periodures sont insolubles dans l'eau. Quelques-uns à son contact prennent l'état liquide : tels sont ceux de picoline, de pipéridine.

Si on ajoute de l'eau à leur dissolution alcoolique, il y a dissociation; il se forme de l'iodhydrate de la base et un periodure plus élevé se précipite.

Propriétés chimiques. — La propriété, qui domine toute l'histoire chimique de ces corps, est que leur iode d'addition se comporte comme de l'iode libre.

Ils oxydent l'acide sulfureux, l'hyposulfite de soude, l'anhydride arsénieux en solution alcaline. L'hydrogène sulfuré est détruit; il y a dépôt de soufre et formation d'acide iodhydrique. L'eau de chlore les décolore. Leurs solutions alcooliques étendues colorent l'amidon en bleu.

Avec l'azotate d'argent, ils donnent de l'iodure et de l'iodate d'argent. Joergensen (1) a en effet montré qu'on

(1) JOERGENSEN, *J. prakt. chem.*, 14, 213, 1876.

ne pouvait ajouter simplement de l'azotate d'argent et de l'acide azotique à une solution alcoolique du periodure pour doser l'iode total ; il y a formation d'iodure et d'iodate d'argent et ce dernier est assez soluble dans l'alcool.

Les acides acétique, chlorhydrique, sulfurique étendus les attaquent peu ; l'acide azotique et les alcalis les décomposent.

La base dans les periodures reste intacte et la formation de ces corps permet d'obtenir la base à l'état pur. On dissout le periodure dans l'alcool, on décolore par l'acide sulfureux, on ajoute de l'eau et on évapore pour chasser l'alcool ; on traite par du carbonate de soude ; la base devient libre.

En utilisant l'insolubilité du tétraiodure de triméthylamine, J. Weiss (1) obtint la triméthylamine pure. C'est du reste, un procédé général d'obtention des alcaloïdes à l'état pur.

Beaucoup de ces periodures peuvent former par agitation avec le mercure des sels doubles cristallisés. Jørgensen (2) en agitant une solution alcoolique d'héracanthite avec du mercure a obtenu $3\text{C}^{30}\text{H}^{34}\text{Az}^2\text{O}^2, 2\text{SO}^4\text{H}^2, 2\text{HI.HgI}^2$.

(1) J. WEISS. *Liebig's Ann. Chem.*, 267, 254, 1891-1892.

(2) JØRGENSEN. *J. prakt. Chem.* (2), 44. 243. 1876.

CHAPITRE III

MÉTHODES D'ANALYSE

Dans l'analyse d'un periodure de composition très complexe, il y a lieu de considérer les dosages de la base, de l'iode total et de l'iode d'addition, des acides autres que l'acide iodhydrique (acides sulfurique, chlorhydrique, etc.,). Nous allons indiquer les méthodes employées par les différents auteurs et nous donnerons ensuite celles qui ont été suivies par nous, au cours de ce travail.

Dosage de l'iode. — Les premiers chimistes, qui ont étudié les periodures, dosaient l'iode total et ne cherchaient pas à distinguer l'iode d'addition. Il faut arriver à Joergensen pour voir établir cette distinction importante.

Première méthode d'Hérath. — Dans ses premiers travaux Hérath (1) emploie le procédé suivant. Le corps dissous dans l'alcool est traité par un courant d'hydrogène sulfuré ; il y a dépôt de soufre et l'iode d'addition donne de l'acide iodhydrique. On filtre et on ajoute de l'acide azotique et de l'azotate d'argent ; il se forme de l'iodure d'argent que l'on pèse.

(1) HÉRATH. *Phil. Mag.* (4), 3, 161 ; 4, 186.

Hérapath ne dit pas comment il a chassé l'excès d'hydrogène sulfuré. D'après Jørgensen (1), il a dû, selon toute vraisemblance, ajouter du sulfate ferrique. L'hydrogène sulfuré se détruit en faisant passer le sulfate ferrique à l'état de sulfate ferreux. Le sulfate ferrique en excès est ramené à l'état de sulfate ferreux soluble au moyen du gaz sulfureux. Cette méthode est pénible, mais elle peut donner l'iode assez exactement.

Deuxième méthode d'Hérapath (2). — Plus tard, Hérapath employa une autre méthode.

Le corps dissous dans l'alcool est additionné d'azotate d'argent. Le précipité est recueilli sur un filtre. L'iodure d'argent étant quelquefois accompagné d'une substance organique, Hérapath la détruit par de l'acide azotique concentré et il ajoute que cette opération s'accompagne d'une production de vapeurs rouges.

Cette dernière méthode est inexacte pour les raisons suivantes : l'iodure d'argent est soluble dans l'acide azotique concentré ; l'iode d'addition donne avec l'azotate d'argent de l'iodure et de l'iodate d'argent, et ce dernier sel est assez soluble dans l'alcool ; enfin pendant la destruction de la matière organique, il y a volatilisation de l'iode.

Première méthode de Jørgensen (3). — Le periodure est mis au contact du zinc et de l'ammoniaque forte à la température ordinaire. Au bout d'un certain temps, on décante, on lave et on ajoute de l'acide azotique et de l'azotate d'argent. On pèse l'iodure d'argent formé.

(1) JØRGENSEN, *J. prakt. chem.* (2), 14, 216, 1876.

(2) HÉRAPATH, *Chem. Soc. Qu. J.*, 11, 134.

(3) JØRGENSEN, *J. prakt. chem.* (2), 14, 220, 1876,

Jørgensen a constaté que cette méthode, très bonne pour l'analyse des periodures d'iodhydrates, ne convenait pas à celle des iodosulfates. Pour ces derniers corps il opérerait ainsi. A la dissolution du corps dans l'alcool on ajoute du zinc et de l'ammoniaque forte ; on chauffe jusqu'à dégagement vif d'hydrogène. On sépare le zinc non dissous et on ajoute de l'azotate d'argent et de l'acide azotique.

Le précipité d'iodure d'argent formé contient le plus souvent une petite quantité de matière organique. Il est traité par le zinc et l'acide acétique. Après quarante-huit heures, l'iode se trouve à l'état d'acide iodhydrique. On filtre et on ajoute de l'azotate d'argent et de l'acide azotique.

Jørgensen a fait une série d'expériences pour montrer qu'en présence du zinc et de l'acide acétique tout l'iode de l'iodure d'argent passe à l'état d'acide iodhydrique.

Cette méthode est très longue ; Jørgensen l'abandonna et employa la suivante.

Deuxième méthode de Jørgensen (1). — Le periodure dissous dans l'alcool est traité par une solution aqueuse d'acide sulfureux ; tout l'iode passe à l'état d'acide iodhydrique ; on ajoute de l'azotate d'argent et de l'acide azotique et on pèse l'iodure d'argent formé. La présence de la base ne nuit pas à la détermination.

Pour doser l'iode d'addition, Jørgensen (2) ajoute, jusqu'à décoloration, une solution $\frac{N}{10}$ d'hyposulfite de soude dans la solution alcoolique du periodure.

(1) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 14, 227, 1876.

(2) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 14, 241, 1876.

Geuther (1) et, plus tard, Prescott (2) emploient les mêmes méthodes.

Méthode de M. Delépine (3). — M. Delépine dose l'iode libre au moyen de l'hyposulfite de soude et, pour avoir l'iode total, il distille le periodure en présence de perchlorure de fer ; l'iode obtenu est dosé au moyen de l'hyposulfite de soude.

Méthode de P. Murril (4). — Cet auteur emploie une solution alcaline d'anhydride arsénieux, qui ne donne pas, comme l'hyposulfite de soude, des produits insolubles dans l'acide azotique, quand on ajoute de l'azotate d'argent.

Le corps dissous dans l'alcool est additionné d'un excès d'une solution alcaline titrée d'anhydride arsénieux ; on dose cet excès au moyen d'une solution titrée d'iode.

Pour avoir l'iode total on ajoute à la liqueur obtenue précédemment de l'azotate d'argent en excès et on dose l'excès par le procédé Charpentier-Vohlard. On retranche du résultat l'iode ajouté.

Cette méthode est évidemment très rapide. Cependant nous ferons remarquer que l'emploi de liqueurs titrées aussi nombreuses, fait que les causes d'erreurs sont multiples.

Méthode adoptée. — Nous nous sommes servi de la méthode de P. Murril, mais en la modifiant en ce qui touche le dosage de l'iode total. Nous avons fait usage d'une liqueur $\frac{N}{40}$ d'anhydride arsénieux préparée de la

(1) GEUTHER. *Liebig's Ann. chem.*, 240, 66, 1887.

(2) PRESCOTT. *J. Am. chem. Soc.*, 17, 859, 1895.

(3) M. DELÉPINE. Thèse de pharmacien de 1^{re} classe, 1896, page 22.

(4) P. MURRIL. *J. Am. chem. Soc.*, 21, 828. 1899.

manière suivante : on met dans un ballon 4 gr. 95 d'anhydride arsénieux pulvérisé et bien pur, 40 grammes de bicarbonate de potasse et 200 grammes d'eau. On laisse en contact pendant quelques heures en agitant de temps à autre. On termine la dissolution en chauffant légèrement. On verse cette solution dans un vase jaugé de 1 litre et on achève de remplir avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Pour avoir l'iode d'addition, on dissout le periodure dans l'alcool, et on verse dans la solution la liqueur arsénieuse contenue dans une burette, jusqu'à décoloration. L'iode d'addition passe à l'état d'acide iodhydrique. On ajoute ensuite de l'azotate d'argent et de l'acide azotique ; on pèse l'iodure d'argent formé.

Ce procédé nous a donné de bons résultats avec la plupart des periodures que nous avons étudiés.

Cependant le tétraiodure d'iodhydrate de benzidine fait exception.

Dosage de l'iode du tétraiodure d'iodhydrate de benzidine. $C^{12} H^{13} Az^3. 2 HI. I^4$. — Ce corps, que nous avons découvert, est insoluble dans l'alcool, mais soluble dans une solution hydro-alcoolique d'iodure de potassium. Si dans cette solution, on verse la solution d'anhydride arsénieux, il se forme une coloration rouge violacé qui ne permet pas de voir la fin de la réaction.

On obtient, au contraire, de bons résultats, pour le dosage de l'iode d'addition, en faisant usage de la solution d'hyposulfite de soude $\frac{N}{10}$.

Pour le dosage de l'iode total nous avons employé le procédé de H. Baubigny et Chavanne (1). On dé-

(1) H. BAUBIGNY ET CHAVANNE. *Bull. Soc. chim.*, 29, 627 et 807, 1903.

truit la matière organique au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, en présence d'azotate d'argent. Il se fait de l'iodate d'argent que l'on réduit par l'acide sulfureux et l'on pèse l'iodure d'argent formé.

Dosage de la base. — Dans les periodures, la base reste intacte ; il suffit donc de doser le carbone ou l'azote pour avoir le poids de la base.

Dosage du carbone. — Jørgensen (1) a déterminé le carbone chez quelques periodures. Il effectue la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre, dans un courant d'oxygène. Pour retenir les vapeurs d'iode, il place entre la substance et l'oxyde de cuivre une couche de 8 centimètres de long de rognure d'argent. Les composés oxygénés de l'azote sont décomposés par l'argent, et non par le cuivre. Dans le cas des periodures d'iodosulfates, l'acide sulfureux est retenu par le chromate de plomb en morceaux.

Méthode adoptée. Dosage de l'azote. — Nous avons dosé l'azote dans tous les periodures que nous avons découverts. Les déterminations ont été faites par la méthode de Dumas, sans aucune modification.

Dosage de l'eau. — Jørgensen (2) a effectué le dosage de l'eau de la manière suivante : La substance pesée est placée dans un tube en U, qui plongé dans l'acide sulfurique, peut être chauffé à 100°-125°. Un courant d'air sec entraîne la vapeur d'eau, qui avant de se rendre dans un tube à ponce sulfurique, traverse un petit tube plein de tournure d'argent et porté au rouge ; l'iode entraîné est absorbé par la tournure d'argent.

(1) JOERGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 14, 229, 1876.

(2) JOERGENSEN. *J. prakt. Chem* (2), 14, 229, 1876.

C'est cette méthode que nous avons utilisée pour le dosage de l'eau, dans le tétraiodure d'iodhydrate de pipérazine hydraté.

Dosage des acides autres que l'acide iodhydrique.

— Au cours de nos recherches, nous n'avons obtenu que des periodures d'iodhydrates; nous n'avons donc pas eu l'occasion d'effectuer les dosages d'acides autres que l'acide iodhydrique.

DEUXIÈME PARTIE

Afin de faciliter les recherches de ceux qui nous suivront, dans l'étude de cette question, nous mentionnerons, dans cette deuxième partie, les periodures connus et nous décrirons ceux que nous avons découverts. Nous insisterons sur certains corps qui ont un mode de préparation un peu particulier ou des propriétés spéciales. Nous étudierons successivement les periodures des amines primaires, des amines secondaires, des amines tertiaires, des hydrates d'ammoniums quaternaires, des amino-alcools, des diamines et des polyamines, des azoniums composés, des composés hétérocycliques pentagonaux, des composés hétérocycliques hexagonaux, des alcaloïdes.

CHAPITRE IV

PERIODURES DES MONOAMINES ET DES SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRES

Periodures des amines primaires.

Méthylamine. $\text{CH}_3. \text{Az H}^2$. — Würtz (1), en faisant agir l'iode sur la solution de méthylamine a obtenu le diiodure de méthylamine $\text{CH}_3. \text{Az I}^2$. C'est une poudre amorphe rouge grenat qui est très altérable.

Raschig (2) l'a également obtenu en versant une solution de chlorhydrate de méthylamine dans une solution d'iode dans l'iodure de potassium et ajoutant ensuite de la soude caustique.

De nouvelles recherches sur ce corps nous paraissent être nécessaires ; il ne nous semble pas qu'il entre dans la catégorie de ceux que nous avons étudiés.

En versant une solution d'iode dans l'iodure de potassium, dans une solution de chlorhydrate ou de sulfate de méthylamine, nous avons obtenu un liquide noir verdâtre très dense, que nous n'avons pu faire cristalliser.

(1) WÜRTZ. *Ann. phys. chim.* (3), 30, 455, 1850.

(2) RASCHIG. *Liebig's Ann. chem.* 230, 222, 1885.

Éthylamine. $C^2 H^5$. Az H^2 . — L'iode agissant sur une solution d'éthylamine donne un composé liquide très dense, opaque et coloré en bleu noir. Würtz (1) a fait plusieurs analyses de ce composé, qui ne lui semble pas être un corps bien défini; il lui donne cependant la formule $C^2 H^5$. Az I^2 .

Aniline. $C^6 H^7$ Az. — En versant une solution d'iode dans l'iodure de potassium dans une solution d'iodhydrate d'aniline nous avons obtenu un liquide noir verdâtre, très dense. Ce liquide refroidit dans un mélange de glace et de sel marin, se solidifie mais reprend l'état liquide à la température ordinaire.

Par exposition à l'air sec, il se prend au bout de quelques jours en une masse solide où l'on constate la présence de cristaux. L'analyse de ces cristaux nous a montré qu'ils ne constituaient pas un corps pur.

Joergensen (2) a obtenu un tétraiodure d'iodosulfate d'aniline $C^6 H^7$ Az. $3 SO^4 H^2$. HI. I² en cristaux verts, en versant une solution d'iode iodurée dans une solution de sulfate d'aniline. Wheeler et Walden (2) ont obtenu un diiodure et un tétraiodure d'iodhydrate d'acétanilide :

$(C^6 H^5$. Az H. CO. $CH^3)^2$. HI. I ²	rouge rubis
$(C^6 H^5$. Az H. CO. $CH^3)^2$. HI. I ⁴	rouge brun

Toluidines. CH^3 . $C^6 H^4$ Az H^2 . — Nous avons fait avec l'orthotoluidine, la métatoluidine et la paratoluidine des essais analogues à ceux que nous avons faits avec l'aniline.

Nous avons obtenu des periodures solides, mais l'analyse nous a montré qu'ils étaient impurs.

(1) WÜRTZ. *Ann. phys. chim.* (3), 30, 478, 1850.

(2) JOERGENSEN. *J. prakt. Chem.*, 14, 248, 1876.

Jørgensen (1) a préparé un tétraiodure d'iodosulfate de toluidine $3 \text{ C}^7 \text{ H}^9 \text{ Az. } 3 \text{ SO}^4 \text{ H}^2 \text{ HI. I}^4$.

Naphtylamine- α . $\text{C}^{10} \text{ H}^7 \text{ Az H}^3$. — Des essais, faits par nous, sur la naphtylamine- α n'ont donné aucun résultat.

Periodures des amines secondaires

Diméthylamine. $(\text{CH}^3)^2 \text{ Az H}$. — Raschig (2) a préparé l'iodure de diméthylamine $(\text{CH}^3)^2 \text{ Az I}$. Il verse une solution de chlorhydrate de diméthylamine dans une solution d'iode iodurée et ajoute ensuite de la lessive de soude. C'est une poudre jaune, très instable.

Norris (3) a obtenu un iodure et un diiodure d'iodhydrate de diméthylamine :

$(\text{CH}^3)^2 \text{ Az H. HI. I}$ huile sombre.

$(\text{CH}^3)^2 \text{ Az H. HI. I}^2$ aiguilles bleu sombre ; fond à 97° .

Diéthylamine. $(\text{C}^2 \text{ H}^5)^2 \text{ Az H}$. — En versant une solution d'iode ioduré dans une solution de chlorhydrate de diéthylamine, nous avons eu un liquide noir intense que nous n'avons pu faire cristalliser.

Diphénylamine. $(\text{C}^6 \text{ H}^5)^2 \text{ Az H}$. — Des essais, faits par nous sur la dyphénylamine ne nous ont donné aucun résultat.

Periodures des amines tertiaires

Triméthylamine. $(\text{CH}^3)^3 \text{ Az}$. — En faisant agir une solution d'iode iodurée sur une solution aqueuse de la base,

(1) H. L. WHEELER et P.-T. WALDEN. *Ann. chem. Journ.*, 18, 85, 1896.

(2) RASCHIG. *Liebigs's Ann. chem.*, 230, 221, 1885.

(3) NORRIS. *Ann. chem. Journ.*, 20, 51, 1898.

on obtient un diiodure de triméthylamine $(\text{CH}_3)_3\text{Az I}^2$. C'est une poudre jaune, d'odeur rappelant celle de l'iodoforme et de la tryméthylamine, très instable ; au bout de quelques jours il forme un liquide noirâtre, visqueux (Delépine)(1).

Nous ferons au sujet de ce corps les mêmes observations qu'au sujet du diiodure de méthylamine $\text{CH}_3\text{Az I}^2$ et de l'iodure de diméthylamine $(\text{CH}_3)_2\text{Az I}$; ce sont des corps dont l'étude est incomplète, et qui, à notre avis, ne peuvent être rangés dans le groupe des périodures proprements dits.

J. Weiss (2) a préparé un tétraiodure d'iodhydrate de triméthylamine $(\text{CH}_3)_3\text{Az. HI. I}^4$ qui se présente en cristaux verts. D'après Delépine (3) ils fondent à 65° .

Ce corps mérite une mention particulière. J. Weiss montra que ce corps pouvait servir à obtenir la triméthylamine pure du chlorhydrate de triméthylamine impur. On traite la solution de ce sel par une solution d'iode iodurée ; on traite le tétraiodure formé par une solution d'acide sulfureux dans laquelle il est soluble et on distille en présence de carbonate de soude ; il passe à la distillation de la triméthylamine pure.

Denigès (4) a montré que la formation de ce composé constituait une réaction microchimique extrêmement sensible de la triméthylamine.

Il y a lieu, du reste, de remarquer que les bases telles que la névrine, la choline, la bétaine, qui renferment un noyau de triméthylamine donnent très faci-

(1) DELÉPINE. *Ann. chim. phys.* (7), 8, 452, 1896.

(2) J. WEISS. *Liebigs's Ann. chem.*, 267, 358, 1891-1892.

(3) DELÉPINE. Thèse de pharmacien de 1^{re} classe (Paris, Gauthier-Villars), 1896, p. 22.

(4) DENIGÈS. *Bull. soc. pharm. Bordeaux*, 48, 97, 1908.

lement des periodures analogues. Denigès (1) s'est basé sur ce fait pour montrer que l'hordénine, alcaloïde découvert par Léger (2), renfermait un groupement de triméthylamine.

Triéthylamine (C^3H^3)³Az. — En versant une solution d'iode iodurée dans une solution de chlorhydrate de triéthylamine, nous avons obtenu une huile verte que nous n'avons pu faire cristalliser.

Alkylanilines. — A. Samtleben (3) a préparé avec les alkylanilines les corps suivants :

Diiodure d'iodhydrate de diméthylaniline bromée :
 $C^6H^4Br.Az (CH^3)^2 HI.I^2$ brun rouge ; fond à 124°-125°

Diiodure d'iodhydrate de diéthyltoluidine :

$C^6H^4CH^3Az (C^2H^5)^3 HI.I^2$ brun noir ; fond à 100°

Iodochlorure de chlorhydrate de diméthylaniline :

$C^6H^5Az (CH^3)^2 HCl.CII$ jaune ; fond à 70°

Iodochlorure de chlorhydrate de diméthylaniline bromée :

$C^6H^4Br.Az (CH^3)^2 HCl.CII$

Iodochlorure de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline :

$[C^6H^4 (AzO) Az (CII^3)^2 HCl | 2.CII$ jaune d'or ; fond à 164°

Dibromure de bromhydrate de diéthylaniline :

$C^4H^3 Az (C^2H^5)^3 HBr. Br^2.$

Dafert (4) a préparé des periodures de nitroso-dialkylanilines :

Diiodure de nitrosodiméthylaniline :

$3 \left[\begin{array}{c} C^6H^4 \text{ AzO} \\ \text{Az} (CH^3)^2 \end{array} \right] I^2$ brun rouge ; fond à 123°,5

(1) DENIGÈS. *Bull. soc. pharm. Bordeaux*, 48, 129, 1908.

(2) LÉGER. *Bull. soc. chim.* (3), 25, 117, 235, 706, 868, 1157, 1906 (4), 1, 148.

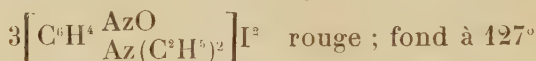
(3) A. SAMTLEBEN. *Berichte*, 31, 1141, 1898.

(4) DAFERT. *Monatshefte für chem.*, 4, 496, 1883.

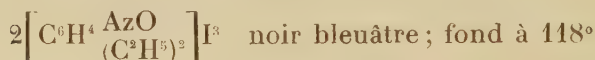
Triiodure de nitrosodiméthylaniline :



Diiodure de nitrosodiéthylaniline :



Triiodure de nitrosodiéthylaniline :



Periodures des hydroxydes d'ammoniums composés

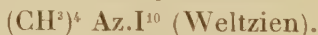
Il semble que l'accumulation de radicaux méthyl, éthyl, phényl, etc..., dans la molécule d'une base, facilite la formation des periodures. Ainsi la triméthylamine donne plus facilement des périodures que la monométhylamine ou que la diméthylamine ; les hydroxydes d'ammonium donnent très facilement des periodures. Weltzien (1), R. Müller (2), Dafert (3), Geuther (4) en ont préparé un grand nombre.

a) Periodures à radicaux identiques :

Pentaïodure de tétraméthylammonium :



Décaïodure de tétraméthylammonium :



Triiodure de tétréthylammonium :



Ennéaïodure de tétraméthylammonium :



(1) WELTZIEN. *Liebig's Ann. chem.*, 91, 33, 1854.

(2) R. MÜLLER. *Liebig's Ann. chem.*, 108, 1, 1858.

(3) DAFERT. *Monatshefte für chemie*, 4, 496, 1883.

(4) GEUTHER. *Liebig's Ann. chem.*, 240, 66, 1887.

Heptaiodure de tétréthylammonium :

$(C^2H^5)^4 Az.I^7$ (Geuther), fond à 108° .

b) Periodures à radicaux mixtes de la série grasse :

Triiodure de triméthyléthylammonium :

$(CH^3)^3C^3H^5 Az.I^3$ (Müller), fond à 64° .

Pentaïodure de triméthyléthylammonium :

$(CH^3)^3C^3H^5 Az.I^5$ (Müller), fond à 68° .

Triiodure de triéthylméthylammonium :

$(C^2H^5)^3CH^3 Az.I^3$ (Müller), fond à 62° .

Triiodure de triméthylamylammonium :

$(CH^3)^3C^5H^{11} Az.I^3$ (Müller), fond à 80° .

Pentaïodure de triéthylméthylammonium :

$(C^2H^5)^3CH^3 Az.I^5$ (Geuther), fond à 16° .

Heptaiodure de triéthylméthylammonium :

$(C^2H^5)^3CH^3 Az.I^7$ (Geuther), fond à 42° .

Ennéaiodure de triéthylméthylammonium :

$(C^2H^5)^3CH^3 Az.I^9$ (Geuther), fond à 38° .

c) Periodures à radicaux mixtes des séries grasse et aromatique :

Triiodure de triméthylphénylammonium :

$(CH^3)^3C^6H^5 Az.I^3$ (Dafert), fond à 116° .

Pentaïodure de triméthylphénylammonium :

$(CH^3)^3C^6H^5 Az.I^5$ (Dafert), fond à 87° .

Triiodure de triéthylphénylammonium :

$(C^2H^5)^3C^6H^5 Az.I^3$ (Dafert), fond à 81° .

Tétraïodure de triéthylphénylammonium :

$(C^2H^5)^3C^6H^5 Az.I^4$ (Dafert), fond à 68° .

Triiodure de triméthylphénylammonium :

$(CH^3)^3C^6H^5 Az.I^3$ (Geuther), fond à 115° .

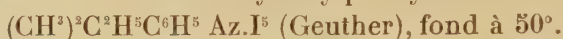
Heptaiodure de triméthylphénylammonium :

$(CH^3)^3C^6H^5 Az.I^7$ (Geuther), fond à 65° .

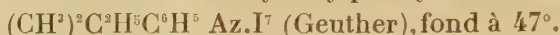
Triiodure de diméthyléthylphénylammonium :

$(CH^3)^2C^2H^5C^6H^5 Az.I^3$ (Geuther), fond à 81° .

Pentaïodure de diméthyléthylphénylammonium :



Heptaïodure de diméthyléthylphénylammonium :



Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine peuvent remplacer l'azote des hydroxydes d'ammoniums. Jørgensen (1) a obtenu les corps suivants :

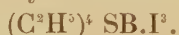
Triiodure de tétréthylphosphonium :



Triiodure de tétréthylarsonium :



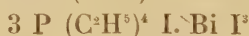
Triiodure de tétréthylstibonium :



La solution alcoolique de ces corps agitée avec du mercure donne des sels doubles cristallisés :



Leurs solutions alcooliques mélangées à des solutions d'iode double de potassium et de bismuth donnent également des sels doubles cristallisés :



Bétaïne. $\text{C}^3\text{H}^{11}\text{O}^3\text{Az.}$ — Stanœk (2) a préparé un pentaïodure d'iodhydrate de bétaïne $\text{C}^3\text{H}^{11}\text{O}^3\text{Az. HI. I}^5$ en cristaux gris métalliques. Point de fusion : 56° à 61° .

L'auteur utilise la formation de ce composé pour la précipitation et le dosage de la bétaïne. Il détermine l'azote du composé par la méthode de Kjeldhal et en conclut la quantité de base.

(1) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* [2], 3, 334, 1871.

(2) V.-L. STANŒK. *Zeit. Zuckerind. Bøhm.*, 28, 578, 1904, d'après *J. pharm. et ch.* (6), 21, 570, 1905.

Periodures des amino-alcools

Choline. $C^5H^{15}Az O^2$. — Stanœk (1) a obtenu avec la choline les periodures suivants :

$C^5H^{15}Az OI. I^4$ huile noire

$C^5H^{15}Az OI. I^3$ cristaux verts.

Ce dernier corps est très insoluble dans l'eau. L'auteur l'utilise pour précipiter la choline et la doser ; il détermine l'azote de ce composé par la méthode de Kjeldhal et en conclut la quantité de choline.

Stanœk (2) emploie la solution d'iode iodurée pour séparer et doser la bétaine et la choline dans les végétaux. La choline précipite en milieu faiblement acide ; tandis que la bétaine n'est précipitée qu'en milieu fortement acide.

La réaction de Florence (3) pour la recherche des taches spermatiques, qui consiste à mettre en contact la macération de la tache avec une solution d'iode iodurée, et à examiner au microscope les cristaux formés, est due à la présence dans le sperme de corps tels que la choline, la bétaine, la névrine.

H. Struve (4) a montré que beaucoup de substances, autres que le sperme, donnent la réaction de Florence. Il l'a obtenue avec le mucus nasal, les crachats, le sang frais, le jaune d'œuf ; avec beaucoup de plantes : la moutarde, l'ergot de seigle, les champignons, etc...

(1) V.-L. STANŒK. *Zeit. physiol. chem.*, 46, 280, 1905.

(2) STANŒK. *Zeit. physiol. chem.*, 48, 334, 1906.

(3) FLORENCE. Du sperme et des taches de sperme en médecine légale (Storck, éditeur, Lyon, 1897).

(4) H. STRUVE. *Zeit. analyt. chem.*, 39, 1, 1900.



CHAPITRE V

PERIODURES DES DIAMINES ET DES POLYAMINES

Éthylène diamine. AzH^3 . CH^2 . CH^2 . AzH^2 . — Nous avons préparé avec l'éthylènediamine un tétraiodure d'iodhydrate.

Tétraiodure d'iodhydrate d'éthylènediamine



On dissout 1 gr. 20 d'éthylènediamine (2/100 de molécule) dans 30 centimètres cubes d'eau contenant 5 gr. 12 d'acide iodhydrique. On ajoute à cette solution 10 gr. 16 d'iode dissous dans une solution d'iodure de potassium. Il se forme un précipité verdâtre constitué par de très petits cristaux. On porte le tout à 50° environ en ajoutant peu à peu de l'iodure de potassium jusqu'à dissolution du précipité.

Par refroidissement lent on a des cristaux assez volumineux d'un gris métallique.

Ces cristaux sont essorés à la trompe, lavés avec un peu d'alcool à 60° et séchés dans le vide en présence

d'acide sulfurique. Ils possèdent les propriétés physiques et chimiques des periodures. Point de fusion: 218°.

Théorie pour $C^2H^8Az^22HI.I^4$		Trouvé :	
Iode d'addition %	61,65	61,51	61,52
Iode total %	92,47	92,18	92,26
Azote %	3,39	3,35	3,28

Diéthylènediamine(Pipérazine) $C^4H^{10}Az^2$. — Nous avons préparé un tétraiodure d'iodhydrate anhydre et un tétraiodure d'iodhydrate de pipérazine hydraté.

Tétraiodure d'iodhydrate de pipérazine
 $C^4H^{10}Az^2. 2 HI. I^4$.

0 gr. 86 (1/100 de molécule) de pipérazine sont dissous dans 20 centimètres cubes d'eau contenant 2 gr. 56 d'acide iodhydrique ; on ajoute 5 gr. 08 d'iode dissous dans une solution d'iodure de potassium. Il se forme aussitôt un précipité vert formé de très petits cristaux. On porte le tout vers 50° en ajoutant peu à peu de l'iodure de potassium jusqu'à dissolution du précipité ; par refroidissement lent on a de beaux cristaux de couleur bleu d'acier. Ces cristaux présentent les propriétés physiques et chimiques des periodures. Point de fusion: 280°.

Théorie pour $C^4H^{10}Az^22HI.I^4$		Trouvé :	
Azote %	3,29	3,20	3,09
Iode d'addition %	59,76	59,22	59,78
Iode total %	89,64	89,67	89,50

Ce corps a également été préparé en partant du sulfate et du chlorhydrate de pipérazine.

Corps obtenu du sulfate :

Iode d'addition %	59.32	59.50
Iode total %	89.52	89.69

Corps obtenu du chlorhydrate :

Iode d'addition %	59.40	59.54
-------------------	-------	-------

Tétraiodure d'iodhydrate de pipérazine hydraté



Le tétraiodure d'iodhydrate de pipérazine anhydre est soluble à chaud dans une dissolution d'iodure de potassium, par refroidissement lent on obtient des cristaux ayant sensiblement la même apparence que ceux du corps primitif, mais qui, chose assez singulière, renferment de l'eau de cristallisation. Point de fusion : 283°.

Théorie pour $C^4H^{10}Az^2HI.I^4 + 3H^2O$

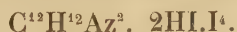
Trouvé :

Iode d'addition %	56,10	55,86	56,10
Iode total %	84,29	84,19	84,32
Azote %	3,09	3,14	3,05
Eau %	5,97	5,83	6,25

Diaminodiphényle, 4-4. (Benzidine) $AzH^2_4. C^6H^4. C^6H^4. AzH^2_4.$

Nous avons préparé un tétraiodure d'iodhydrate de benzidine.

Tétraiodure d'iodhydrate de benzidine



On dissout 1 gr. 84 de benzidine (1/100 de molécule) dans 20 centimètres cubes d'eau contenant 2 gr. 56 d'acide iodhydrique ; on ajoute à cette solution 5 gr. 08

d'iode dissous dans une solution d'iodure de potassium. Il se forme un précipité noirâtre constitué par de très petits cristaux. On chauffe le tout vers 50° en ajoutant peu à peu de l'iodure de potassium jusqu'à dissolution ; par refroidissement lent on obtient des cristaux noirs à reflets métalliques. Point de fusion : 298°.

Théorie pour $C^{12}H^{12}Az^2HI.I^4$		Trouvé :	
Azote %.	2,95	2,99	2,88
Iode d'addition %.	53,58	53,62	53,49
Iode total %.	80,38	80,23	80,05

Ce corps a été également obtenu en partant du chlorhydrate de benzidine :

Iode d'addition % 53.54 53.47

Ce periodure est très peu soluble dans l'alcool et dans la solution d'iodure de potassium ; mais il est soluble dans une solution hydro-alcoolique d'iodure de potassium. Nous avons employé pour ce corps une méthode d'analyse spéciale (voir chapitre des méthodes d'analyse).

Hexaméthylène tétramine. $C^6H^{12}Az^4$. — Horton (1) a préparé avec l'hexaméthylène tétramine les corps suivants :

$C^6H^{12}Az^4I^2$	jaune verdâtre
$C^6H^{12}Az^4I^4$	brun
et Hœhnel (2).	
$C^6H^{12}Az^4HI.I^2$	noir.

Periodures d'azoniums composés.

A. Hantsch (3) a préparé plusieurs dérivés halogénés des azoniums composés :

(1) HORTON. *Berichte*, 24, 2000, 1888.

(2) HOEHNEL. *Archiv der Pharmacie*, 237, 694, 1899.

(3) HANTSCH. *Berichte*, 28, 2754, 1895.

Triiodure de mésityldiazonium $(\text{CH}^3)_3\text{C}^6\text{H}^2.\text{Az}^2\text{I}^3$ fond à 70° .

Diiodobromure de benzoldiazonium $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^3.\text{BrI}^2$.

Dibromiodure de benzoldiazonium $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^3.\text{Br}^2\text{I}$.

Diiodochlorure de benzoldiazonium $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^3.\text{ClI}^2$ fond à 67° .

Dichloriodure de benzoldiazonium $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^3.\text{Cl}^2\text{I}$ fond de 86° à 87° .



CHAPITRE VI

PERIODURES DES COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES PENTAGONAUX ET HEXAGONAUX

Nous avons essayé d'obtenir avec le pyrrol et le carbazol ou dibenzopyrrol des periodures ; nos essais ne nous ont donné que des sortes de produits résineux.

Nous mentionnerons ici les periodures d'antipyrine et de pyramidon.

1. *Phényl*, 2. 3. *diméthyl*, 5. *prazolone*, (*Antipyrine*). $C^{11} H^{12} Az^3 O$. — Kippenberger (1) a préparé un diiodure d'iodhydrate d'antipyrine $C^{11} H^{12} Az^3 O$. HI. I² qu'il utilise pour doser volumétriquement l'antipyrine.

4. *Diméthylaminoantipyrine* (*Pyramidon*). $C^{13} H^{17} Az^3 O$. — H. Cousin (2) a décrit un tétriodure d'iodhydrate de pyramidon. $C^{13} H^{17} Az^3 O$. HI. I⁴.

Pyridine. $C^5 H^5 Az$. — Dafert (3), en 1883, étudie un tétraoidure d'iodhydrate de pyridine $C^5 H^5 Az$. HI. I⁴.

(1). KIPPENBERGER. *Frésenius Zeit. anal. Chem*, 35, 674.

(2). H. COUSIN. *J. ph. chimie*, 6^e série, t. 92, 49, 1908.

(3). DAFERT. *Monatshefte für chem.*, 4, 408, 1883.

Prescott (1) et ses élèves, Trowbridge, Diehl préparent plusieurs periodures de pyridine, de méthylpyridine et d'éthylpyridine.

^b a) Periodures de pyridine :

$C^5 H^5 Az. I^4$	gris noir,	fond à	85°
$C^5 H^5 Az. HI. I$	brun sombre,	»	188°-192°
$C^5 H^5 Az. HI. I^6$	vert brillant,	»	63°-64°

b) Periodures de méthylpyridine :

$C^5 H^5 Az. CH^3 I. I$	brun rouge;	fond à	91°5
$C^5 H^5 Az. CH^3 I. I^3$	rouge sombre;	»	50°
$C^5 H^5 Az. CH^3 I. I^4$	gris;	»	47°5
$C^5 H^5 Az. CH^3 I. I^5$	gris;	»	26°

c) Periodures d'éthylpyridine :

$C^5 H^5 Az. C^2 H^5 I. I^3$	noir;	fond à	51°
$C^5 H^5 Az. C^2 H^5 I. I^4$	noir;	»	83°

Ces auteurs mentionnent également des perbromures, des chloriodures, et des chlorobromures de pyridine. Nous citerons :

$C^5 H^5 Az. HBr. Br^2. 2H^3 O$ jaune ; fond à 118°-120°

$C^5 H^5 Az. HCl. ICl$

$C^5 H^5 Az. HCl. Br Cl.$

P. Murril (2) a préparé avec les dérivés alkylés des picolines ou méthylpyridines plusieurs periodures.

Triiodure de méthylpicoline - α $C^6 H^5 Az. CH^3 I. I^3$, fond à 134°.

Triiodure de méthylpicoline - β $C^6 H^5 Az. CH^3 I. I^3$, fond à 36°.

(1) PRESCOTT ET TROWBRIDGE. *J. Am. chem. Soc.*, 17, 859, 1895.
TROWBRIDGE. *J. Am. chem. Soc.*, 19, 322, 1897.

TROWBRIDGE ET DIEHL. *J. Am. chem. Soc.*, 20, 563, 1898.

(2). P. MURRIL. *J. Am. chem. Soc.*, 21, 828, 1899.

Triiodure de méthylpicoline- γ . C^6H^7Az . $CH^3I.I^3$, fond à 101° .

Pentaiodure de méthylpicoline- α . C^6H^7Az . $CH^3I.I^5$, fond à 60° .

Pentaiodure de méthylpicoline- β . C^6H^7Az . $CH^3I.I^5$, huile ne se solidifiant pas à -25° .

Pentaiodure de méthylpicoline- γ . C^6H^7Az . $CH^3I.I^5$, fond à 63° .

Heptaïodure de méthylpicoline- α . C^6H^7Az . $CH^3I.I^7$, fond à 57° .

Pentaiodure d'éthylpicoline- α . C^6H^7Az . $C^2H^5I.I^5$, huile sombre ne se solidifiant pas à -25° .

Triiodure de propylpicoline- α . C^6H^7Az . $C^3H^7I.I^3$, fond à 16° .

Pentaiodure de propylpicoline- α . C^6H^7Az . $C^3H^7I.I^5$, huile ne se solidifiant pas à -25° .

Triiodure de butylpicoline- α . C^6H^7Az . $C^4H^9I.I^3$, fond à 33° .

Pentaiodure de butylpicoline- α . C^6H^7Az . $C^4H^9I.I^5$ huile ne se solidifiant pas à -25° .

Triiodure d'isoamylpicoline- α . C^6H^7Az . $C^5H^{11}I.I^3$, fond à 22° .

Triiodure d'allylpicoline- α . C^6H^7Az . $C^3H^5I.I^3$, fond à 62° .

Pentaiodure d'allylpicoline- α . C^6H^7Az . $C^3H^5I^5$, huile ne se solidifiant pas à -25° .

Pipéridine. (Hexahydropyridine). $C^5H^{11}Az$. — Nous avons préparé avec la pipéridine un triiodure et un tétraïodure d'iodhydrate.

Triiodure d'iodhydrate de pipéridine



On dissout 1 gr. 70 (2 100 de molécule) de pipéridine dans 20 centimètres cubes d'eau contenant 2 gr. 56

d'acide iodhydrique. On refroidit par un mélange de glace et de sel marin et on ajoute à la solution 3 gr. 81 d'iode dissous dans une solution d'iodure de potassium. Il se forme des cristaux verts, à reflets métalliques. En opérant à la température ordinaire, on obtient une huile verte. Les cristaux sont lavés avec un peu d'alcool à 60°, essorés à la trompe et séchés dans le vide en présence d'acide sulfurique. Point de fusion : 45°.

Théorie pour $C^5H^{14}Az. HI. I^3$		Trouvé :	
Iode d'addition % . . .	64,14	64,10	64,23
Iode total %	85,52	85,22	85,39
Azote %	2,35	2,36	2,41

Ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme ; au contact de l'eau, il se prend rapidement en une masse goudronneuse noire verdâtre.

Tétraiodure d'iodhydrate de pipéridine.



On dissout 1 gr. 70 de pipéridine dans 10 centimètres cubes d'eau contenant 2 gr. 56 d'acide iodhydrique ; on refroidit dans un mélange de glace et de sel marin, et on y ajoute 5 gr. 08 d'iode dissous dans une solution d'iodure de potassium. Il se forme des cristaux, qui sont lavés avec un peu d'alcool à 60°, essorés à la trompe et séchés dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Si on opère à la température ordinaire, on obtient une huile verte, qui par refroidissement donne des cristaux enchevêtrés.

Ces cristaux de couleur verte, à reflets métalliques,

fondent à 35°. Au contact de l'eau ils se transforment en une masse goudronneuse noire verdâtre. Ils présentent les propriétés physiques et chimiques des periodures.

Théorie pour $C^5H^{11}Az. HI.I^4$		Trouvé :	
Iode d'addition %	70,45	70,29	70,44
Iode total %	88,07	88,18	87,96
Azote %	1,94	2,03	2,09

Quinoléine. $C^9H^7Az.$ — Ad. Claus et Istel (1) ont mentionné un diiodure de quinoléine $C^9H^7Az. I^2$. Dafert (2) a préparé un triiodure d'iodhydrate $C^9H^7Az. HI. I^3$.

Trowbridge (3) a préparé un tétraiodure d'iodhydrate de quinoléine $C^9H^7Az. HI. I^4$ en cristaux noirs, fondant à 76° et un pentaïodure de méthylquinoléine $C^9H^7Az. CH^3I. I^4$ en cristaux gris fondant à 70°.

Le même auteur mentionne encore :

Bibromure de bromhydrate de quinoléine $C^9H^7Az. HBr. Br^2$.

Iodochlorure de méthylquinoléine chlorée $C^9H^7Az. CH^3Cl. ICl$.

Iodobromure de bromhydrate de quinoléine $C^9H^7Az. HBr. IBr$.

Acridine. $C^{13}H^9Az.$ — D'après Beilstein (4) l'acridine forme un iodure et un biiodure d'iodhydrate.

$C^{13}H^9Az. HI. I$ brun rouge.

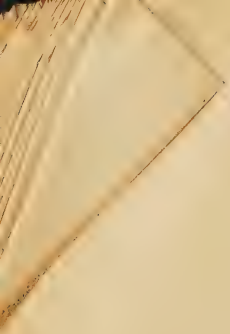
$C^{13}H^{10}Az. III. I^2$

(1) AD. CLAUS ET ISEL. *Berichte*, 15, 824, 1882.

(2) DAFERT. *Monatshefte f. chem.*, 4, 496, 1883.

(3) TROWBRIDGE. *J. Am. chem. Soc.*, 21, 66, 1899.

(4) BEILSTEIN. *Handbuch der organischen Chemie*, 3, Auflage, 4, 405.



CHAPITRE VII

PERIODURES DES ALCALOÏDES

La solution d'iode dans l'iodure de potassium (réactif de Bouchardat) précipite les solutions des sels de tous les alcaloïdes. Il y a formation de periodures, ce qui ne doit pas surprendre, attendu que ces bases renferment des groupements pyridine, quinoléine, triméthylamine, etc., lesquels, nous l'avons vu, donnent très facilement des periodures.

Ces corps permettent non seulement d'obtenir la base à l'état pur, comme nous l'avons déjà dit au chapitre des propriétés, mais encore de doser les alcaloïdes. Nous indiquons à la fin de ce chapitre une méthode de dosage volumétrique pour plusieurs d'entre eux.

Pour l'étude de leurs periodures, nous classerons les alcaloïdes de la manière suivante : 1° alcaloïdes du groupe de la pyridine ; 2° alcaloïdes du groupe de la quinoléine ; 3° alcaloïdes du groupe de l'isoquinoléine ; 4° alcaloïdes du groupe du phénanthrène ; 5° alcaloïdes du groupe de la purine ; 6° alcaloïdes de nature indéterminée.

A. — Periodures des alcaloïdes du groupe de la pyridine.

Conine. $C^8H^{17}Az$. — Bauer (1) a préparé un triiodure d'iodhydrate de conine droite $C^8H^{17}Az$. $HI.I^3$ cristallisé en gros octaèdres.

Nicotine. $C^{10}H^{14}Az^2$. — Vertheim (2), en mélangeant des solutions éthérées de nicotine et d'iode, a obtenu un diiodure d'iodhydrate $C^{10}H^{14}Az^2$. $HI.I^2$; aiguilles bleues sombres, rouges rubis à la lumière transmise. Il a également obtenu un diiodure d'iodochlorhydrate en petites aiguilles rouges rubis. $C^{10}H^{14}Az^2$. $ICl.I^2$.

Spartéine. $C^{15}H^{26}Az^2$. — Bernheimer (3) a décrit un diiodure d'iodhydrate de spartéine $C^{15}H^{26}Az^2$. $HI.I^2$ obtenu en mélangeant des solutions éthérées d'iode et de spartéine.

Pipérin. $C^{17}H^{19}AzO^2$. — Jørgensen (4) a décrit un diiodure d'iodhydrate de pipérin $C^{17}H^{19}AzO^2$. $HI.I^2$ en aiguilles jaune brun.

Pilocarpine. $C^{11}H^{16}Az^2O^2$. — Nous avons obtenu avec la pilocarpine un diiodure et un tétraiodure d'iodhydrate.

Diiodure d'iodhydrate de pilocarpine



On prend 0 gr. 244 (1/1000 de molécule) de chlorhydrate de pilocarpine que l'on dissout dans 2 centimè-

(1) BAUER. *Jahresber. Fortschr. Chem.*, 1874, p. 860.

(2) WERTHEIM. *Jahresber. Fortschr. Chem.*, 1863, p. 441.

(3) BERNHEIMER. *Gazetta. chim. it.* 13, 452, 1883.

(4) JØRGENSEN. *J. prakt. Chem.* (2), 3, 328, 1871.

tres cubes d'eau; on ajoute 20 centimètres cubes d'alcool à 90° et l'on chauffe jusque vers 60°; on ajoute alors 0 gr. 254 d'iode dissous dans une solution d'iodure de potassium et on laisse refroidir; il se forme des cristaux rouges, à reflets métalliques, qui fondent à 148°.

Théorie pour $C^{14}H^{16}Az^3O^3 \cdot HI \cdot I^3$		Trouvé :	
Iode total %	64,57	64,58	64,41
Iode d'addition %	43,05	42,76	42,87
Azote %	4,74	4,82	4,86

Tétraiodure d'iodhydrate de pilocarpine.



0 gr. 244 de chlorhydrate de pilocarpine sont dissous dans 20 centimètres cubes d'eau; on y ajoute 0 gr. 508 d'iode dissous dans une solution d'iodure de potassium. Il se précipite un goudron épais noir verdâtre. On ajoute de l'alcool et on chauffe légèrement jusqu'à dissolution du goudron. Par refroidissement on a des cristaux de couleur noir verdâtre, qui fondent à 135°.

Théorie pour $C^{14}H^{16}Az^3O \cdot HI \cdot I^4$		Trouvé :	
Iode total %	75,23	75,28	75,11
Iode d'addition %	60,19	59,95	59,89
Azote %	3,31	3,39	3,34

Atropine. $C^{17}H^{23}AzO^3$. — Joergensen (1) a décrit un diiodure et un tétraiodure d'iodhydrate d'atropine:

1. JOERGENSEN. *J. prakt. Chem.* (2), 3, 329, 1871.

$C^{17}H^{23}AzO^3$. HI. I^2 en cristaux bruns, rhombiques, et $C^{17}H^{23}AzO^3$. HI. I^4 .

Prescott et Gordin (1) ont obtenu un octoiodure d'iodhydrate $C^{17}H^{23}AzO^3$. HI. I^8 . Ce periodure donne, par agitation avec le mercure, un iodomercurate d'atropine $C^{17}H^{23}AzO^3$. HI. HgI^2 .

La formation de l'octoiodure a conduit Prescott et Gordin au dosage de cette base (voir page 66).

Cocaïne. $C^{17}H^{21}AzO^4$. — Garsed et Collin (2) ont obtenu un diiodure d'iodhydrate $C^{17}H^{21}AzO^4$. HI. I^2 . de la manière suivante : on verse une solution d'iode dans l'iodure de potassium dans une solution de chlorhydrate de cocaïne ; il se précipite une masse goudronneuse verdâtre qui, traitée par l'éther, abandonne les cristaux rouges du diiodure.

B. — Periodures des alcaloïdes du groupe de la quinoléine.

Quinine. $C^{20}H^{24}Az^2O^2$. — On ne connaît pas de periodure d'iodhydrate de quinine.

A. Bouchardat (3) a bien mentionné un periodure d'iodhydrate de quinine, obtenu en versant son réactif dans une solution de sulfate de quinine, mais en réalité, le corps qu'il a décrit, est un iodosulfate.

La quinine donne en effet plusieurs periodures d'iodosulfates. Le premier fut étudié par Hérath (4) en 1852 ; il est du reste désigné sous le nom d'hérathite.

(1) PRESCOTT ET GORDIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 20, 329, 1898.

(2) Garsed et COLLIN, *J. Chem. Soc. London*, 79, 675, 1901.

(3) A. BOUCHARDAT, *Manuel de matière médicale, de thérapeutique et de pharmacie*, 4^e édition, 1864, 2 vol., t. II, p. 384.

(4) HÉRATH, *Phil. Mag.* (4), 3, 161 ; (4), 4, 186 ; (4), 9, 366.

Hérapath opérait de la manière suivante : on ajoute peu à peu six parties d'une solution alcoolique d'iode au dixième à une liqueur bouillante contenant 8,1 parties de sulfate de quinine, 192 parties d'acide acétique ($D = 1,042$), 48 parties d'alcool ($D = 0,837$) et 0,9 parties d'acide sulfurique concentré ; par refroidissement lent, l'hérapathite se précipite en cristaux verts, rhombiques. Ces cristaux polarisent la lumière qui les traverse, aussi bien qu'une plaque de tourmaline cinq fois plus épaisse.

Hérapath obtint des cristaux de dimensions suffisamment grandes, pour être employés dans des instruments d'optique.

Il lui assignait la formule suivante $C^{30}H^{24}Az^2O^2I^2 \cdot SO^3 6H^3O$. Hérapath ignorait qu'une partie de l'iode se trouve à l'état d'acide iodhydrique. Jørgensen (1) a donné la formule exacte $4C^{30}H^{24}Az^2O^2 \cdot 3SO^4H^2 \cdot 2HI \cdot I^4 \cdot 6H^2O$. Ce dernier a préparé plusieurs autres periodures d'iodosulfates de quinine :

$8C^{30}H^{24}Az^2O^2 \cdot 6SO^4H^2 \cdot 4HI \cdot I^{10}$, cristaux vert olive ; rhombique.

$4C^{30}H^{24}Az^2O^2 \cdot 3SO^4H^2 \cdot 2HI \cdot I^6 \cdot 2H^2O$, brun olive ; rhombique.

$8C^{30}H^{24}Az^2O^2 \cdot 6SO^4H^2 \cdot 4HI \cdot I^{14} \cdot 4H^2O$, jaune brun.

$2C^{30}H^{24}Az^2O^2 \cdot SO^4H^2 \cdot 2HI \cdot I^2$.

$2C^{30}H^{24}Az^2O^2 \cdot SO^4H^2 \cdot 2HI \cdot I^4$.

$2C^{30}H^{24}Az^2O^2 \cdot SO^4H^2 \cdot 2HI \cdot I^6$.

L'acide chlorhydrique peut remplacer l'acide sulfurique. Jørgensen (2) a décrit :

(1) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 14, 230, 1876.

(2) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 15, 79, 1877.

$2C^{20}H^{24}Az^2O^2$. HCL. $3HI.I^4$, brun ; fond à 96° - 97° .

$4C^{20}H^{24}Az^2O^2$. $3HCL$. $5HI.I^4$, brun clair.

$3C^{20}H^{24}Az^2O^2$. $5HCL$. $4HI.I^{10}$, gris noir.

L'acide sélénique peut remplacer l'acide sulfurique, et donner des periodures d'iodoséléniates de quinine. Jørgensen (1) mentionne :

$4C^{20}H^{24}Az^2O^2$. $3SeO^4H^2$. $2HI.I^6 + 2H^2O$, jaune brun.

$4C^{20}H^{24}Az^2O^2$. $3SeO^4H^2$. $2HI.I^1 + 4H^2O$, gris verdâtre.

Méthylquinine. $C^{20}H^{23}Az^3O^2$. CH^3 . — Jørgensen (2) a préparé un triiodure de méthylquinine $C^{20}H^{24}Az^3O^2$. $CH^3.I^3$, qui fond à 159° - 160° , brun noir. Il (3) a également préparé plusieurs periodures d'iodosulfates de méthylquinine :

$2C^{20}H^{24}Az^2O^2$. CH^3I . SO^4H^2 . I^1 , rouge brun.

$2C^{20}H^{24}Az^2O^2$. CH^3I . SO^4H^2 . I^5 , brun.

$4C^{20}H^{24}Az^2O^2$. CH^3I . $2SO^4H^2$. I^{14} , presque noir.

$4C^{20}H^{24}Az^2O^2$. CH^3I . $2SO^4H^2$. I^{18} , noir.

Ethylquinine. $C^{20}H^{23}Az^2O^2$. C^2H^5 . — Jørgensen (4) a obtenu un triiodure d'éthylquinine $C^{20}H^{24}Az^3O^2$. $C^2H^5I^3$, en cristaux brun noir, rhombiques ; point de fusion 150° - 151° .

Quinidine. $C^{20}H^{24}Az^3O^2$. — Jørgensen (5) a obtenu des periodures d'iodosulfates de quinidine et des periodures d'iodoséléniates :

(1) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 15, 65, 1877.

(2) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 3, 145, 1871.

(3) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 14, 261, 1876.

(4) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 3, 146, 1871.

(5) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 14, 356, 1876.

$2C^{20}H^{24}Az^3O^3$. SO^4H^2 . $2HI.I^4$, rhombique ; rouge grenat.

$3C^{20}H^{24}Az^3O^3$. $3SO^4H^2$. $2HI.I^8$, brun olive.

$2C^{20}H^{24}Az^3O^3$. SeO^4H^2 . $2HI.I^4$, brun rouge.

$4C^{20}H^{24}Az^3O^3$. $4SeO^4H^2$. $3HI.I^{10}$, brun rouge.

Avec la méthylquinidine Jørgensen (1) a préparé un triiodure $C^{20}H^{24}Az^3O^3$. CH^3I^3 , brun ; fond à 164° - 165° .

L'éthylquinidine donne $2C^{20}H^{24}Az^3O^3$. C^2H^3I . $SO^4H^2.I^4$, brun sombre (Jørgensen) (2).

Cinchonine. — $C^{10}H^{22}Az^3O$. Jørgensen (3) a obtenu des periodures d'iodohydrates et des periodures d'iodosulfates de cinchonine :

$C^{20}H^{24}Az^3O$. $HI.I^2$. H^2O , fond à 90° - 92° .

$8C^{20}H^{24}Az^3O$. $6SO^4H^2$. $6HI.I^{10}$. $12H^2O$, brun ; fond à 140° - 145° .

$4C^{20}H^{24}Az^3O$. $2SO^4H^2$. $4HI.I^{10}$, presque noir.

$2C^{20}H^{24}Az^3O$. SO^4H^2 . $2HI.I^6$, noir.

Le même auteur (4) mentionne un periodure d'iodoséléniate et un periodure d'iodoxalate de cinchonine.

$2C^{20}H^{24}Az^3O$. SeO^4H^2 . $2HI.I^6$, noir.

$4C^{20}H^{24}Az^3O$. $2C^2O^4H^2$. $4HI.I^{10}$, brun noir.

La méthylcinchonine donne $C^{20}H^{24}Az^3O$. CH^3I^3 et l'éthylcinchonine $C^{120}H^{24}Az^3O$. C^2H^3 . I^5 (Jørgensen) (5).

(1) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 3, 153, 1871.

(2) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 14, 364, 1876.

(3) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 3, 147, 1871 ; (2), 14, 365, 1876

(4) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 15, 69, 1877.

(5) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 3, 151 et 152, 1871.

Cinchonidine. $C^{19}H^{22}Az^2O$. — Jørgensen (1) a décrit toute une série de periodures de cinchonidine.

a) Periodures d'iodosulfates de cinchonidine :
 $12C^{20}H^{24}Az^2O$. $9SO^4H^2$. $8HI.I^{24}$. $8H^2O$, vert do ré.
 $4C^{20}H^{24}Az^2O$. $2SO^4H^2$. $3HI.I^6$. $4H^2O$, jaune d'or.
 $8C^{20}H^{24}Az^2O$. $5SO^4H^2$. $6HI.I^{12}$. $6H^2O$, vert olive.
 $2C^{20}H^{24}Az^2O$. SO^4H^2 . $HI.I^4$. H^2O , rouge brun.

b) Periodures d'iodoséléniates :
 $12C^{20}H^{24}Az^2O$. $9SeO^4H^2$. $8HI.I^{24}$. $8H^2O$, gris.
 $2C^{20}H^{24}Az^2O$. SeO^4H^2 . $HI.I^4$. H^2O , rouge brun.

c) Tétraiodure d'iodoxalate :
 $2C^{20}H^{24}Az^2O$. $C^2O^4H^2$. $2HI.I^4$.

d) Diiodure d'iodotartrate :
 $2C^{20}H^{24}Az^2O$. $C^4H^6O^2$. $HI.I^2$.

e) Tétraiodure d'iodophosphate :
 $2C^{20}H^{24}Az^2O$. $2PO^4H^3$. $HI.I^4$.

f) Tétraiodure d'iodoarséniate
 $2C^{20}H^{24}Az^2O$. $2AsO^4H^3$. $HI.I^4$.

Strychnine. $C^{21}H^{23}Az^2O^2$. — Jørgensen (2) a obtenu avec la strychnine et ses dérivés les corps suivants :

Diiodure d'iodhydrate de strychnine $C^{21}H^{22}Az^2O^2$. $HI.I^2$, rouge brun.

Triiodure de méthylstrychnine $C^{21}H^{22}Az^2O^2$. CHI^2I^3 , rouge brun.

(1) JØRGENSEN, *J. prakt. chem.* (2), 14, 371, 1876; (2), 15, 70, 1877.

(2) JØRGENSEN, *J. prakt. chem.* (2), 3, 156, 1871.

Triiodure d'éthylstrychnine $C^{24}H^{22}Az^3O^3$. $CH^3H^5I^3$, rouge brun.

Triiodure d'éthylstrychnine bromé $C^{24}H^{22}Az^3O^3$. C^3H^4Br . I^3 , brun.

Triiodure d'amylstrychnine $C^{34}H^{32}Az^3O^3$. $C^5H^{11}I^3$, rouge brun.

Prescott et Gordin (1) ont obtenu un hexaiodure d'iodhydrate de strychnine $C^{24}H^{22}Az^3O^3$. $HI.I^6$ qu'ils utilisent pour le dosage volumétrique de cette base (Voir page 66).

Brucine. $C^{23}H^{26}Az^3O^4$. — Jørgensen (2) a obtenu avec la brucine et ses dérivés les corps suivants :

Triiodure d'iodhydrate de brucine $C^{23}H^{26}Az^3O^4$. $HI.I^3$, brun violet.

Iodure d'iodhydrate de brucine $C^{23}H^{26}Az^3O^4$. $HI.I$, jaune rouge.

Triiodure de méthylbrucine $C^{23}H^{26}Az^3O^4$. $CH^3I.I^3$, brun.

Triiodure d'éthylbrucine $C^{23}H^{26}Az^3O^4$. $C^2H^5I.I^3$, rouge cuivre.

Triiodure d'amylbrucine $C^{23}H^{26}Az^3O^4$. $C^5H^{11}I.I^3$, brun.

Hexaiodure d'isoamylbrucine $C^{23}H^{26}Az^3O^4$. $C^5H^{11}I.I^5$, gris bleu.

Triiodure d'allylbrucine $C^{23}H^{26}Az^3O^4$. $C^3H^5I.I^3$, brun.

Prescott et Gordin (3) ont obtenu un hexaiodure d'iodhydrate de brucine $C^{23}H^{26}Az^3O^4$. $HI.I^6$ qu'ils utilisent pour le dosage volumétrique de cette base (Voir page 66).

(1) PRESCOTT ET GORDIN. *J. Am. chem. Soc.*, 20, 715, 1898.

(2) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 3, 159, 1871.

(3) PRESCOTT ET GORDIN. *J. Am. chem. Soc.*, 20, 716, 1898.

C. — Periodures des alcaloïdes du groupe
de l'isoquinoléine.

Hydrastine. $C^{21}H^{24}AzO^6$. — Prescott et Gordin (1) ont préparé un diiodure d'iodhydrate d'hydrastine $C^{21}H^{24}AzO^6.HI.I^2$ et un pentaïodure d'iodhydrate $C^{21}H^{24}AzO^6.HI.I^5$. Sur la production de ce dernier corps, ils ont basé un procédé de dosage volumétrique de l'hydrastine (Voir page 66).

Berbérine. $C^{20}H^{17}AzO^4$. — Jørgensen (2) décrit un diiodure d'iodhydrate de berbérine $C^{20}H^{17}AzO^4.HI.I^2$ brun.

Narcotine. $C^{22}H^{23}AzO^7$. — Jørgensen (3) décrit un diiodure d'iodhydrate de narcotine $C^{22}H^{23}AzO^7.HI.I^2$, en cristaux bruns, rhombiques.

Cotarnine. $C^{12}H^{13}AzO^3$. — Jørgensen (4) a mentionné un diiodure d'iodhydrate de cotarnine $C^{12}H^{13}AzO^3.HI.I^2$; cristaux bruns, rhombiques, qui fondent à 162° .

Narcéine. $C^{23}H^{20}AzO^9$. — Jørgensen (5) a décrit un diiodure d'iodhydrate $C^{23}H^{20}AzO^9.HI.I^2$ et un iodure d'iodhydrate $2C^{23}H^{20}AzO^9.2HI.I$.

D. — Periodures des alcaloïdes
du groupe du phénanthrène.

Morphine. $C^{17}H^{19}AzO^3$. — Jørgensen (6) a décrit un triiodure d'iodhydrate $C^{17}H^{19}AzO^3.HI.I^3$, presque noir.

(1) PRESCOTT ET GORDIN. *J. Am. chem. Soc.*, 21, 732, 1899.

(2) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 3, 331, 1871.

(3) *id.* *ibid.* (2), 2, 442, 1870.

(4) *id.* *ibid.* (2), 2, 455, 1870.

(5) *id.* *ibid.* (2), 2, 457, 1870.

(6) *id.* *ibid.* (2), 2, 436, 1870.

Prescott et Gordin (1) ont montré qu'il était seul à se former et l'emploient pour le dosage volumétrique de la morphine (voir page 66).

Méthylmorphine (Codéine). $C^{18}H^{21}AzO^3$. — Anderson (2) a préparé un diiodure d'iodhydrate de codéine $C^{18}H^{21}AzO^3.HI.I^2$ et Jørgensen (3) un tétraiodure d'iodhydrate $C^{18}H^{21}AzO^3.HI.I^4$.

Ethylmorphine. $C^{19}H^{23}AzO^3$. — Nous avons préparé un diiodure d'iodhydrate d'éthylmorphine.

Diiodure d'iodhydrate d'éthylmorphine



On dissout 0 gr. 747 (2/1000 de molécule) de chlorhydrate d'éthylmorphine, désigné dans le commerce sous le nom de *dionine*, dans 10 centimètres cubes d'eau; on ajoute 1gr.16 d'iode dissous dans une solution de potassium. Il se forme une masse goudronneuse verdâtre qui dissout dans l'alcool abandonne des cristaux rouge rubis, fondant à 150°.

Théorie pour $C^{19}H^{23}AzO^3.HI.I^2$		Trouvé :	
Iode d'addition % . . .	43,05	42,76	42,87
Iode total %	64,58	64,58	64,41
Azote %	4,74	4,82	4,86

(1) PRESCOTT ET GORDIN. *J. Am. Chem. Soc.*, 20, 329, 1898.

(2) ANDERSON. *Edinb. new. philos. Journ.*, 50, 103.

(3) JOERGENSEN. *J. prakt. Chem.* (2), 2, 441, 1870.

E. — Periodures du groupe de la purine.

Xanthine. $C^3H^4Az^4O^2$. — Nous avons préparé un triiodure d'iodhydrate de xanthine.

Triiodure d'iodhydrate de xanthine



On dissout, à une légère chaleur, 0 gr. 304 de xanthine (soit 2/1000 de molécule) dans 20 centimètres cubes d'une solution d'acide iodhydrique à 20°. On ajoute 0 gr. 762 d'iode dissous dans l'iodure de potassium; par refroidissement, il se forme de petits cristaux verts. En les dissolvant dans l'alcool à 90° chaud, on obtient par refroidissement lent, des cristaux de dimensions plus grandes. Pas de point de fusion.

Théorie pour $C^3H^4Az^4O^2.HI.I^3$		Trouvé :	
Azote %.	8,47	8,42	8,57
Iode d'addition %.	57,64	57,43	57,51
Iode total %.	76,85	76,62	76,71

Ce corps est soluble dans les divers dissolvants des periodures et présentent toutes leurs propriétés physiques et chimiques.

Théobromine. $C^7H^8Az^4O^2$. — Jørgensen (1), en ajoutant à une solution fortement chlorhydrique de théobromine, une solution d'iode iodurée a obtenu le triio-

(1) JØRGENSEN. *J. prakt. chem.* (2), 3, 332, 1871.

de d'iodhydrate de théobromine $C^7 H^8 Az^4 O^2$. III. I³.

Caféine. $C^8 H^{10} Az^4 O^2$. — A. Tilden (1), en abandonnant à elle-même, pendant longtemps, une solution fortement iodhydrique de caféine a obtenu un diiodure d'iodhydrate de caféine hydraté 2 ($C^8 H^{10} Az^4 O^2$. HI I²). 3 H² O.

Gomberg (2) a préparé plusieurs dérivés perhalogénés de la caféine et de ses dérivés bromés et chlorés.

a) Periodures de caféine :

$C^8 H^{10} Az^4 O^2$. HI. I ³	fond à 171°
$C^8 H^{10} Az^4 O^2$. HI. I ⁴	— 213°
$C^8 H^{10} Az^4 O^2$. HBr. I ⁴	— 183°
$C^8 H^{10} Az^4 O^2$. HCL. I ³	— 165°

b) Periodures de bromocaféine :

$C^8 H^9 Br Az^4 O^2$. HI. I ⁴	fond à 183°
$C^8 H^9 Br Az^4 O^2$. HBr. I ⁵	— 160°
$C^8 H^9 Br Az^4 O^2$. HCL. I ⁴	— 133°

c) Periodures de chlorocaféine :

$C^8 H^9 Cl Az^4 O^2$. HI. I ⁵	fond à 185°
$C^8 H^9 Cl Az^4 O^2$. HBr. I ⁵	— 169°
$C^8 H^9 Cl Az^4 O^2$. HCL. I ⁴	— 137°

Gomberg a aussi préparé quelques perbromures :

$C^8 H^{10} Az^4 O^2$. HBr. Br ²	fond à 170°
$C^8 H^{10} Az^4 O^2$. HBr. Br ⁴	— 170°
$C^8 H^{10} Az^4 O^2$. HCL. Br ⁴	— 149°

Le plus intéressant de ces corps est le tétraiodure d'iodhydrate de caféine $C^8 H^{10} Az^4 O^2$. HI. I⁴. Gomberg a

(1) A. TILDEN. *J. chem. Soc. London*, 18, 99, 1865.

(2) GOMBERG. *J. am. Soc.*, 18, 347, 1896.

utilisé sa formation pour établir un procédé de dosage volumétrique de la caféine (voir page 66).

Knox et Prescott (1) ont également utilisé la formation de ce corps pour l'extraction de la caféine de la noix de kola.

F. — Periodures des alcaloïdes de constitution inconnue.

Aconitine. $C^{33}H^{45}AzO^{12}$. — Prescott et Gordin (2) ont préparé un diiodure et un hexaiodure d'iodhydrate d'aconitine :

$C^{33}H^{45}AzO^{12}$. HI. I^2 brun rouge, fond à 211° - 212° .

$C^{33}H^{45}AzO^{12}$. HI. I^6 .

Ce dernier sert de base au dosage de l'aconitine (voir page 66).

Émétine. $C^{28}H^{40}Az^2O^5$. — Prescott et Gordin (3) ont obtenu un heptaiodure d'iodhydrate $C^{28}H^{40}Az^2O^5$. HI. I^7 , brun, qu'ils font servir au dosage de l'émétine (voir page 66).

MÉTHODE DE DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DES ALCALOÏDES BASÉE SUR LA FORMATION DE LEURS PERIODURES

Wagner (4), en 1861, emploie une solution $\frac{N}{10}$ d'iode dans l'iodure de potassium pour précipiter et doser les

(1) KNOX ET PRESCOTT. *J. Am. Soc.*, 19, 63, 1897.

(2) PRESCOTT ET GORDIN. *J. Am. Soc.*, 20, 719, 1898.

(3) *id* *ibid.* 21, 231, 1899.

(4) WAGNER. *Dingt. poly. J.*, 161, 40, 1861. ; *Zeit. anal chem.* 1, 102, 1862.

alcaloïdes, Cette solution est quelquefois désignée sous le nom de réactif de Wagner.

« On mélange, dit-il, la solution de la base avec un excès de la solution d'iode, on filtre et on détermine dans une partie mesurée du filtrat l'excès d'iode au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude. »

Les periodures n'ayant pas été isolés à l'état pur et analysés, les rapports entre l'alcaloïde et l'iode fixé étaient empiriques, et par suite, cette méthode ne donnait pas toujours des résultats exacts.

Plus tard, Schweissinger (1), qui étudia cette méthode, admit que les alcaloïdes se précipitaient à l'état de diiodure d'iodhydrate Alc. HI. I². Il étudia, à ce point de vue, la brucine et la strychnine et conclut de ses essais que la méthode était bonne pour la strychnine, mais ne l'était pas pour la brucine.

Kippenberger (2), au cours de ses recherches sur la séparation des alcaloïdes, reprend cette question et admet que les periodures formés sont des triiodures d'iodhydrates Alc. HI. I³.

Or, les alcaloïdes forment, en général, suivant les conditions, plusieurs periodures. Il faut donc, pour chaque alcaloïde, déterminer les conditions de formation du periodure et les rapports entre l'alcaloïde et l'iode fixé.

Gomberg (3), le premier, donna un procédé exact de dosage de la caféine basé sur la formation du tétraiodure d'iodhydrate. Sa méthode fut appliquée à plusieurs alcaloïdes par Prescott et Gordin (4) ; c'est cette méthode que nous allons décrire.

(1) SCHWEISSINGER. *Archiv. der Pharm.*, 64, 615.

(2) KIPPENBERGER. *Zeitschr. anal. chem.*, 34, 317, 1895 ; 35 10, 1896. *The Analyst*, 20, 201.

(3) GOMBERG. *J. Am. Chem. Soc.*, 18, 339, 1896.

(4) PRESCOTT ET GORDIN. *J. Am. Chem. Soc.*, 20, 724, 1898.

Méthode de A.-B. Prescott et H.-M. Gordin. — Ces auteurs ont constaté que si l'on verse la solution d'un sel d'alcaloïde dans un excès d'une solution d'iode iodurée, le *periodure le plus riche en iode se forme d'une manière constante.*

Voici le manuel opératoire qu'ils indiquent.

A 10 centimètres cubes d'une solution d'iode $\frac{N}{10}$ on ajoute 10 centimètres cubes d'eau et un centimètre cube de la solution de l'alcaloïde acidulée par de l'acide chlorhydrique. Le mélange est agité pendant quelques minutes ; le précipité se sépare rapidement. Si la liqueur surnageante a une couleur jaune, la solution de l'alcaloïde est trop forte et doit être diluée, de façon à ce que le liquide clair surnageant ait une couleur rouge sombre. Dans ces conditions, on obtient les periodures les plus riches en iode.

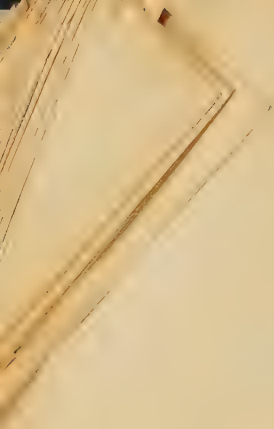
Ces essais préliminaires faits et la solution de l'alcaloïde suffisamment diluée, on verse 20 ou 30 centimètres cubes de cette solution dans 25 ou 30 centimètres cubes de la solution d'iode.

Quand le liquide est devenu parfaitement clair, on filtre et on détermine, dans une partie mesurée, l'excès d'iode au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude $\frac{N}{10}$. On en déduit l'iode employé. Cette quantité d'iode, multipliée par le *rapport de l'alcaloïde à un d'iode*, donne la quantité d'alcaloïde cherchée. On peut encore multiplier le nombre de centimètres cubes de la solution $\frac{N}{10}$ d'iode par ce que les auteurs appellent « *facteur alcaloïdique de un centimètre cube d'une solution décimale d'iode* ».

Nous donnons ici la liste des alcaloïdes étudiés, et les facteurs employés dans les calculs :

Periodures formés	Rapport de l'alcaloïde à un d'iode	Facteur alcaloïdique de 1cc d'une solution $\frac{N}{10}$ d'iode
Atropine. . . $C^{17}H^{23}AzO^3.HI.I^8$	0.2849	0.0036048
Strychnine . . $C^{21}H^{22}Az^2O^2.HI.I^6$	0.4390	0.00555467
Brucine . . . $C^{23}H^{26}Az^3O^4.HI.I^6$	0.5179	0.00655299
Morphine . . $C^{17}H^{19}HzO^3.HI.I^2$	0.74918	0.00947937
Caféine . . . $C^8H^{10}Az^4O^2.HI.I^4$	0.3834	0.00485
Hydrastine. $C^{24}H^{24}AzO^6.HI.I^5$	0.60403	»
Emétine. . . $C^{38}H^{40}Az^2O^5.HI.I^7$	0.5453	»

Prescott et Gordin ont appliqué leur méthode au dosage des alcaloïdes totaux dans la noix vomique, la belladone, l'ipéca, l'hydrastis canadensis et au dosage de la morphine dans l'opium.



CONCLUSIONS

Nous basant sur ce fait, que beaucoup de periodures ont été étudiées isolément par des auteurs, qui n'en ont pas fait d'études spéciales, nous avons pensé qu'il était nécessaire de réunir les modes de préparation, les propriétés générales, les méthodes d'analyse de ces corps, et d'indiquer leurs applications.

Nous avons cherché à préparer un certain nombre de periodures nouveaux ; mais nous avons trouvé des obstacles insurmontables pour la préparation de quelques-uns. C'est le cas où le periodure formé constitue une matière huileuse, ne se solidifiant qu'à une basse température, capable de dissoudre de l'iode en quantité variable, et impossible à obtenir à l'état pur.

Nous ne cacherons pas, qu'au cours de notre travail, nous avons constaté que beaucoup de periodures, que nous n'avions pas soupçonnés, avaient été préparés et étudiés, ce qui a restreint considérablement notre champ d'action.

Nous avons pu cependant préparer un certain nombre de periodures appartenant à des groupes divers ; ce sont :

Tétraiodure d'iodhydrate d'éthylènediamine $C^2H^8Az^2$.
 $2HI.I^4$.

Tétraiodure d'iodhydrate de pipérazine $C^4H^{10}Az^2$.
 $2HI.I^4$.

Tétraiodure d'iodhydrate de pipérazine hydraté
 $C^4H^{10}Az^2$. $2HI.I^4 + 3H^2O$.

Tétraiodure d'iodhydrate de benzidine $C^{12}H^{12}Az_2$.
 $2HI.I^4$.

Triiodure d'iodhydrate de pipéridine $C^5H^{11}Az$. $HI.I^3$.

Tétraiodure d'iodhydrate de pipéridine $C^5H^{11}Az$. $HI.I^4$.

Triiodure d'iodhydrate de xanthine $C^5H^4Az^1O^2$. $HI.I^3$.

Diiodure d'iodhydrate d'éthylmorphine $C^{10}H^{22}AzO^3$.
 $HI.I^2$.

Diiodure d'iodhydrate de pilocarpine $C^{14}H^{16}Az^2O^2$.
 $HI.I^2$.

Tétraiodure d'iodhydrate de pilocarpine $C^{14}H^{16}Az^2O^2$.
 $HI.I^4$.

Nous n'avons pas craint de développer la partie bibliographique, sachant qu'elle ne se trouve dans aucun ouvrage français. Cette énumération paraîtra peut-être longue. Nous croyons cependant qu'elle est utile et nous espérons qu'elle facilitera les travaux de ceux qui étudieront les periodures.

Vu, bon à imprimer .

Le Président de la thèse,

G. BOUCHARDAT

Vu :

Le Directeur de l'Ecole,

L. GUIGNARD

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	5

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Modes de préparation des periodures.

Modes de cristallisation.	11
Préparation des periodures de bases libres	13
Préparation des periodures d'iodhydrates.	13
Préparation des periodures des autres sels.	14
Formation de plusieurs periodures de la même base.	15

CHAPITRE II

Propriétés des periodures.

Propriétés physiques.	17
Propriétés chimiques.	18

CHAPITRE III

Méthodes d'analyse.

Dosage de l'iode	21
Dosage de la base.	26
Dosage de l'eau.	26
Dosage des acides autres que l'acide iodhydrique.	27

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE IV

Periodures des monoamines et des sels d'ammonium quaternaires.

Periodures des amines primaires.	31
Periodures des amines secondaires.	33
Periodures des amines tertiaires.	33
Periodures des hydroxydes d'ammoniums composés . .	36
Periodures des amino-alcools.	39

CHAPITRE V

Periodures des diamines et des polyamines.

Periodure d'éthylène-diamine.	41
Periodures de pipérazine.	42
Periodure de benzidine.	43
Periodures de l'hexaméthylène tétramine.	44
Periodures d'azoniums composés.	44

CHAPITRE VI

Periodures des composés hétérocycliques pentagonaux et hexagonaux.

Periodures de pyridine.	47
Periodures de pipéridine	49
Periodure de quinoléine.	51

ridine. . .	54
quinoléine. . .	56
isoquinoléine. . .	61
phénanthrène. . .	62
.	64
stitution inconnue. . .	66
que des alcaloïdes basée sur	
leurs périodes.	66
IONS.	71





